

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-233322
(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.Cl. H01F 1/053
C22C 38/00
H01F 1/08

(21)Application number : 10-041303 (71)Applicant : TDK CORP
(22)Date of filing : 06.02.1998 (72)Inventor : HIDAKA TETSUYA
YAMAMOTO TOMOMI
FUKUNO AKIRA

(54) MAGNET AND BONDED MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive magnet having high coercive force and high aspect ratio.

SOLUTION: A magnet contains 4–8 at.% R (one or more kinds of rare-earth elements containing Sm at a ratio of equal to or higher than 50 at.%), 10–20 at.% N, 2–10 at.% M (Zr or Zr partly replaced by at least one element selected from among Ti, V, Cr, Nb, Hf, Ta, Mo, W, Al, C, and P), 0.1–0.9 Ga, and the balance T (Fe or Fe and Co) and has a hard magnetic phase and a soft magnetic phase. The hard magnetic phase is composed mainly of the R, T, and N and contains a TbCu₇ type crystal phase. The soft magnetic phase contains a T-phase of the bcc-structure, has an average crystal grain diameter of 5–60 nm, and occupies 10–60% in the entire volume of the magnet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-233322

(43)公開日 平成11年(1999)8月27日

(51)Int.Cl.⁸
H 01 F 1/053
C 22 C 38/00
H 01 F 1/08

識別記号
3 0 3

F I
H 01 F 1/04
C 22 C 38/00
H 01 F 1/08

A
3 0 3 D
A

審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-41303

(22)出願日 平成10年(1998)2月6日

(71)出願人 000003067
ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 日高 梶也
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内

(72)発明者 山本 智実
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内

(72)発明者 福野 亮
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 磁石およびポンディッド磁石

(57)【要約】

【課題】 安価で、しかも高保磁力、高角形比の磁石を
提供する。

【解決手段】 R (Rは希土類元素の1種以上であり、
R中のSm比率は50原子%以上である)、T (TはF
e、またはFeおよびCoである)、N、M (Mは、Z
rであるか、Zrの一部をTi、V、Cr、Nb、H
f、Ta、Mo、W、Al、CおよびPから選択される
少なくとも1種の元素で置換したものである) およびG
aを含有し、各元素の含有量が、R:4~8原子%、
N:10~20原子%、M:2~10原子%、Ga:
0.1~0.9原子%、T:残部であり、硬質磁性相と
軟質磁性相とを有し、硬質磁性相が、R、TおよびNを
主体とし、TbCu₇型結晶相を含み、軟質磁性相が、
bcc構造のT相を含み、軟質磁性相の平均結晶粒径が
5~60nmであり、軟質磁性相の比率が10~60体積
%である磁石。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R (Rは希土類元素の1種以上であり、R中のSm比率は50原子%以上である)、T (TはFe、またはFeおよびCoである)、N、M (Mは、Zrであるか、Zrの一部をTi、V、Cr、Nb、Hf、Ta、Mo、W、Al、CおよびPから選択される少なくとも1種の元素で置換したものである)およびGaを含有し、各元素の含有量が、

R: 4~8原子%、

N: 10~20原子%、

M: 2~10原子%、

Ga: 0.1~0.9原子%、

T: 残部

であり、

硬質磁性相と軟質磁性相とを有し、硬質磁性相が、R、TおよびNを主体とし、TbCu₇型結晶相を含み、軟質磁性相が、bcc構造のT相を含み、軟質磁性相の平均結晶粒径が5~60nmであり、軟質磁性相の比率が10~60体積%である磁石。

【請求項2】 Gaの含有量が0.8原子%以下である請求項1の磁石。

【請求項3】 速度が4.5m/s以上である冷却基体表面に溶湯状合金を衝突させて得た急冷合金に、熱処理を施した後、窒化処理を施すことにより製造されたものである請求項1または2の磁石。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかの磁石の粉末とバインダとを含有するボンディッド磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、希土類窒化磁石と、この希土類窒化磁石の粉末を用いたボンディッド磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】 高性能希土類磁石としては、Sm-Co系磁石やNd-Fe-B系磁石が実用化されているが、近年、新規な希土類磁石の開発が盛んに行なわれている。

【0003】 例えば、Sm₂Fe₁₇結晶にNが侵入型に固溶したSm-Fe-N系の希土類窒化磁石が提案されており、Sm₂Fe₁₇N_{2.3}付近の組成で、4πIs=15.4kG、Tc=470°C、H_A=14Tの基本物性が得られること、Znをバインダとするメタルボンディッド磁石として10.5MGoeの(BH)_{max}が得られること、また、Sm₂Fe₁₇金属間化合物へのNの導入により、キュリー温度が大幅に向かって熱安定性が改良されたことが報告されている (Paper No. S1.3 at the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RareEarth-Transition Metal Alloys, Pittsburgh, PA, October 25, 1990. (Proceedings Book: Carnegie Mellon University, Mellon Institute, Pittsburgh, PA

15213, USA))。

【0004】 希土類窒化磁石(以下、Sm-Fe-N系磁石)は、理論的にはNd-Fe-B系磁石を超える特性が期待されるため、様々な提案がなされている。Sm-Fe-N系磁石の高性能化、特に高い磁化を得るためにには、磁石中のα-Fe相の比率を高くすることが有効である。α-Fe相を増加させるためには、磁石全体の希土類元素量を減らさなければ有利である。しかし、希土類元素量を減らしてα-Fe相を単に増加させただけでは、保磁力の低下を招き、磁石特性はかえって低くなってしまう。このため、以下に示すような提案がなされている。

【0005】 例えば本出願人による特開平8-316018号公報では、R (Smを主体とする希土類元素)を4~8原子%、Nを10~20原子%、M (Zrを必須とする添加元素)を2~10原子%含有し、残部が実質的にT (Fe等の遷移元素)であって、TbCu₇型硬質磁性相と、α-Fe相等のbcc構造T相からなる軟質磁性相とを有し、軟質磁性相の平均結晶粒径が5~60nmであり、軟質磁性相の割合が10~60体積%であるSm-Fe-N系磁石を提案している。この磁石は、Zrを必須とし、かつ軟質磁性相の平均結晶粒径および磁石中における軟質磁性相の割合を限定したことを特徴とするものである。これらの限定により、希土類元素の比率を8原子%以下と少なくして高磁化を達成したにもかかわらず、比較的高い保磁力が得られている。

【0006】 また、特開平8-81741号公報には、R¹_xR²_yT_{100-x-y-z-v}M_zN_v (R¹は希土類元素の1種以上、R²はZr、HfおよびScの1種以上、TはFeおよびCoの1種以上、MはTi、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Ni、Ru、Rh、Pd、Cu、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、SnおよびSbの1種以上。x、y、z、vは原子%でそれぞれ2≤x≤20、0≤y≤15、2≤x+y≤20、0≤z≤20、0.01≤v≤20を示す)で表される組成であって、TbCu₇型結晶構造を有する相を主相とし、この主相中に前記T元素が90原子%以上含まれる磁石材料が記載されている。同公報では、主相中にT元素を90%以上含ませることにより、主相の飽和磁束密度を向上させることができるとしている。そして、α-Fe相については、その析出を防止することを目的としている。

【0007】 上記特開平8-316018号公報では、工業材料となっているNd-Fe-B系磁石より高い特性も得られているが、保磁力および後述する角形比については、さらに高いことが望ましい。一方、上記特開平8-81741号公報では、コンピュータのハードディスク駆動装置用のスピンドルモータに用いるには不十分な特性しか得られていない。

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安価で、しかも高保磁力、高角形比の磁石を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(4)のいずれかの構成により達成される。

(1) R (Rは希土類元素の1種以上であり、R中のSm比率は50原子%以上である)、T (TはFe、またはFeおよびCoである)、N、M (Mは、Zrであるか、Zrの一部をTi、V、Cr、Nb、Hf、Ta、Mo、W、Al、CおよびPから選択される少なくとも1種の元素で置換したものである)およびGaを含有し、各元素の含有量が、R: 4～8原子%、N: 10～20原子%、M: 2～10原子%、Ga: 0.1～0.9原子%、T: 残部であり、硬質磁性相と軟質磁性相とを有し、硬質磁性相が、R、TおよびNを主体とし、TbCu₇型結晶相を含み、軟質磁性相が、bcc構造のT相を含み、軟質磁性相の平均結晶粒径が5～60nmであり、軟質磁性相の比率が10～60体積%である磁石。

(2) Gaの含有量が0.8原子%以下である上記(1)の磁石。

(3) 速度が4.5m/s以上である冷却基体表面に溶湯状合金を衝突させて得た急冷合金に、熱処理を施した後、窒化処理を施すことにより製造されたものである上記(1)または(2)の磁石。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかの磁石の粉末とバインダとを含有するポンディッド磁石。

【0010】

【作用および効果】本発明では、TbCu₇型結晶相を硬質磁性相として有し、bcc構造T相等の軟質磁性相が分散されたSm-Fe-N系の交換スプリング磁石において、希土類元素Rの含有量を8原子%以下と少なくした上で、上記元素MとGaとを複合添加し、さらに、軟質磁性相の平均結晶粒径およびその比率が所定範囲内となるように制御する。これにより、保磁力および角形比が向上し、最大エネルギー積も高くなる。

【0011】なお、上記した角形比とは、Hk/HcJを意味する。HcJは保磁力であり、Hkは、磁気ヒステリシスループの第2象限において磁束密度が残留磁束密度の90%になるときの外部磁界強度である。Hkが高いと高い最大エネルギー積が得られない。Hk/HcJは、磁石性能の指標となるものであり、磁気ヒステリシスループの第2象限における角張りの度合いを表わす。HcJが同等であってもHk/HcJが大きいほど磁石中のミクロ的な保磁力の分布がシャープとなるため、着磁が容易となり、かつ着磁ばらつきも少なくなり、また、最大エネルギー積が高くなる。そして、磁石使用時の外部からの減磁界や自己減磁界の変化に対する磁化の安定性が良好となり、磁石を含む磁気回路の性能が安定したものと

なる。なお、ポンディッド磁石とした場合には粉体の状態よりも磁石粒子間の距離が小さくなるので、ポンディッド磁石では磁石粉末よりも高いHk/HcJを得ることが可能である。

【0012】このように本発明では、高価な希土類元素の使用量を減らした上で高保磁力、および高角形比を得ることができるので、低価格で高性能な磁石が実現する。

【0013】また、R-T-M系合金にGaを含有させれば、融点が低下する。このため、合金製造時に用いる溶解用のつぼや溶湯状合金射出用ノズルなどの耐火物が傷みにくくなり、使用可能回数が増えるので、量産コストの低減が可能である。

【0014】ところで、前記特開平8-81741号公報に記載された磁石材料は、TbCu₇型結晶構造を有する主相とα-Feとを含む希土類窒化磁石であり、その特許請求の範囲によれば、ZrおよびGaを同時に含み得るものである。しかし、同公報には、ZrとGaとの複合添加による効果は全く記載されておらず、実施例20にもこれらを複合添加した例は記載されていない。

【0015】ただし、同公報にはGaを添加した実施例が3例記載されている。具体的には、同公報の実施例11のポンディッド磁石に使用されている磁石粉末は、Sm₉Fe₈₅Cr₂N₁V₁A₁Ga₁合金を、液体冷却法の1種である単ロール法において冷却ロールの周速度を4.0m/sとして製造し、さらに、アンモニアガスにより窒化処理して、Nを6～15原子%、Hを1～4原子%含有させたものである。しかし、この磁石粉末にはZrは含まれておらず、また、この磁石粉末が含有するα-Fe粗粒子の平均粒径は0.33μmと大きい。このポンディッド磁石の保磁力は4.85kA/m(6.1kOe)、最大エネルギー積は4.9kJ/m³(6.2MGoe)にすぎず、本発明のポンディッド磁石に比べ低い。また、同公報の実施例20および実施例21のポンディッド磁石は、メカニカルアロイング法により製造した合金を窒素ガスを用いて窒化した磁石粉末を使用したものである。

これらの磁石粉末は、組成がそれぞれNd₂Sm₁₃Ti₂Ga₁Fe₆₁Co₉N₁₂およびSm₁₂Zr₂Mo₃N₁₅Fe₅₄Co₁₀N₁₄である。すなわち、Ga含有量が多すぎ、また、Zrが含有されておらず、また、希土類元素含有量が14～15原子%と本発明に比べ著しく多い。これらのポンディッド磁石の保磁力はそれぞれ5.40kA/m(6.8kOe)および5.80kA/m(7.3kOe)、最大エネルギー積はそれぞれ7.8kJ/m³(9.8MGoe)および7.6kJ/m³(9.5MGoe)にすぎず、本発明のポンディッド磁石に比べ低い。なお、これら実施例20および実施例21では、α-Fe粗粒子の平均粒径は記載されていない。

【0016】同公報に記載されたGa添加ポンディッド磁石の磁気特性が低いのは、ZrとGaとを複合添加し

ていないことや、 α -Fe相の平均粒径が大きすぎることなどに起因すると考えられる。

【0017】

【発明の実施の形態】磁石の組織構造

本発明の磁石は、R、T、N、MおよびGaを含み、主相である硬質磁性相と微細な軟質磁性相とを含む複合組織を有する。

【0018】硬質磁性相はR、TおよびNを主体とし、六方晶系のTbCu₇型結晶構造をもち、この結晶に窒素が侵入した構造である。TbCu₇型結晶構造では、Rは主としてTbサイトに、Tは主としてCuサイトに存在する。Mは、元素によっても異なるが、主としてTbサイトに存在し、Cuサイトに存在する場合もある。また、Mは、軟質磁性相であるbcc構造T相に固溶することもあるが、Tと別の化合物を形成することもある。Gaは、主としてCuサイトに存在すると考えられる。

【0019】軟質磁性相はbcc構造のT相および/またはNを含有するT相である。bcc構造T相は、実質的に α -Fe相であるか、 α -Fe相のFeの一部がCo、M、R等で置換されたものであるか、これらの混相であると考えられる。また、Nを含有するT相は、窒素の固溶体および/またはTの窒化物などから構成されると考えられる。

【0020】高保磁力を得るために、軟質磁性相の平均結晶粒径は5~60nmとする。磁石中には結晶磁気異方性が高い硬質磁性相と飽和磁化が高い軟質磁性相とが存在し、軟質磁性相が微細であるため両相の界面が多くなって交換相互作用の効果が大きくなり、高保磁力が得られると考えられる。軟質磁性相の平均結晶粒径が小さすぎると飽和磁化が低くなってしまい、大きすぎると保磁力および角形性が低くなってしまう。なお、軟質磁性相の平均結晶粒径は、好ましくは5~40nmである。

【0021】軟質磁性相は一般に不定形であり、このことは透過型電子顕微鏡により確認することができる。軟質磁性相の平均結晶粒径は、磁石断面の画像解析により算出する。まず、磁石断面の測定対象領域中に含まれている軟質磁性相について、結晶粒の数nおよび各結晶粒の断面積の合計Sを、画像解析により算出する。そして、軟質磁性相の結晶粒1個あたりの平均断面積S/nを算出し、面積がS/nである円の直径Dを平均結晶粒径とする。すなわち、平均結晶粒径Dは、

$$\text{式 } \pi (D/2)^2 = S/n$$

から求める。なお、測定対象領域は、nが50以上となるように設定することが好ましい。

【0022】硬質磁性相の平均結晶粒径は、好ましくは5~500nm、より好ましくは5~100nmである。硬質磁性相の平均結晶粒径が小さすぎる場合には結晶性が不十分であり、高保磁力が得られにくい。一方、硬質磁性相の平均結晶粒径が大きすぎると、窒化処理に要する

時間が長くなる傾向がある。硬質磁性相の平均結晶粒径は、軟質磁性相の平均結晶粒径と同様にして算出する。

【0023】磁石中における軟質磁性相の割合は、10~60体積%、好ましくは10~36体積%である。軟質磁性相の割合が低すぎても高すぎても良好な磁石特性が得られなくなり、特に最大エネルギー積が低くなる。軟質磁性相の割合は、磁石断面の透過型電子顕微鏡写真を用いて、いわゆる面積分析法により求める。この場合、断面積比が体積比となる。

【0024】なお、磁石中には、上記した硬質磁性相および軟質磁性相以外の相が含まれていてもよい。Zrは、硬質磁性相であるTbCu₇型相のTbサイトに存在するが、Fe₃Zr等の別の化合物を生成すること也可能である。しかし、Fe₃Zr相等の異相は永久磁石として好ましくないので、Zrを含む異相は磁石中の5体積%以下であることが好ましい。

【0025】磁石の組成限定理由

次に、本発明における磁石の組成限定理由を説明する。

【0026】Rの含有量は4~8原子%、好ましくは4~7原子%である。Nの含有量は10~20原子%、好ましくは12~18原子%、より好ましくは13~18原子%、さらに好ましくは13.5~18原子%である。Mの含有量は2~10原子%、好ましくは2.5~5原子%である。Gaの含有量は、0.1~0.9原子%、好ましくは0.8原子%以下、より好ましくは0.2~0.8原子%である。そして、残部が実質的にTである。

【0027】Rの含有量が少なすぎると、保磁力が低くなる。一方、Rの含有量が多すぎると軟質磁性相の量が少なくなつて磁石特性が低くなり、また、高価なRを多量に使用することになるため、安価な磁石が得られなくなる。Sm以外のRとしては、Y、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の1種以上を用いることができる。ただし、本発明の磁石の硬質磁性相では、RがSmであるときに最も高い結晶磁気異方性を示す。Smの比率が低いと結晶磁気異方性が低下し保磁力も低下するため、R中のSm比率は50原子%以上、好ましくは70原子%以上とする。

【0028】N含有量が少なすぎると、キュリー温度の上昇、保磁力の向上、角形比の向上、飽和磁化の向上および最大エネルギー積の向上が不十分となり、N含有量が多すぎると、残留磁束密度が低下する傾向を示すと共に角形比が低くなつて最大エネルギー積も低くなる。N含有量はガス分析法などにより測定することができる。

【0029】元素Mが含まれないと、合金製造時や結晶化のための熱処理時に軟質磁性相の粗大な結晶粒が析出しあくなる。これを均質で微細な組織構造とするためには、適当な条件で熱処理を施せばよいが、このときには許容される条件の幅が狭いため、元素Mは必須とする。

また、元素Mを添加することにより保磁力も向上する。Mの含有量が少なすぎると、軟質磁性相の平均結晶粒径が小さい磁石が得られにくくなる。一方、Mの含有量が多くすぎると、飽和磁化が低くなってしまう。Mは、Zrであるか、Zrの一部をTi、V、Cr、Nb、Hf、Ta、Mo、W、Al、CおよびPから選択される少なくとも1種の元素で置換したものである。Zrを置換する元素としては、Al、CおよびPの少なくとも1種が好ましく、特にAlが好ましい。本発明においてZrを必須とするのは、組織構造制御に特に有効であり、また、角形比向上に有効だからである。また、Alは、急冷合金の窒化を容易にする効果も示すため、Al添加により、窒化処理に要する時間を短縮することができる。なお、磁石中のZr含有量は、好ましくは2~4.5原子%、より好ましくは3~4.5原子%である。これは、MとしてZrだけを用いる場合でも他の元素と併用する場合でも同様である。Zr含有量が少ないと高保磁力と高角形比とが共には得られず、また、Zr含有量が多くすぎると飽和磁化および残留磁束密度が低くなってしまう。

【0030】Ga含有量が少なすぎると、Ga添加による保磁力および角形比の向上が不十分となる。また、Ga含有量が多くすぎると、磁気特性が低くなってしまう。

【0031】上記各元素を除いた残部が実質的にTである。Tは、Feであるか、あるいはFeおよびCoである。Coの添加によりキュリー温度が高くなるため、熱安定性が良好となる。また、Co添加により残留磁束密度が向上して、最大エネルギー積が向上する。ただし、T中のCoの比率は50原子%以下であることが好ましい。Coの比率が50原子%を超えると残留磁束密度がかえって低くなってしまう。

【0032】なお、磁石中には、不可避的不純物として酸素が含まれていてもよい。磁石は希土類一遷移金属間化合物を基本とすることから、取り扱いの際や各工程における処理の際に不可避的に酸化が生じ得る。例えば、急冷や粉碎、後述する組織構造制御のための熱処理などをAr雰囲気中で行った場合、雰囲気Ar中の1ppm程度の酸素は不可避であり、その結果、磁石中には酸素が600ppm程度以下含まれる。また、不可避的不純物として、有機物由来の炭素が500ppm程度以下含まれる。また、空気中の水分と磁石との反応により生成する水酸化物に由来するHが100ppm程度以下含まれる。また、坩堝材質からのAl、Si、Mgなどが5000ppm程度以下含まれる。

【0033】製造方法

次に、本発明の磁石の好ましい製造方法を説明する。

【0034】この方法では、R、T、MおよびGaを含む合金に、組織構造制御のための熱処理を施した後、窒化処理を施して磁石化する。

【0035】熱処理は、鋳造やメカニカルアロイング等

により製造した合金インゴットに対して施してもよいが、好ましくは液体急冷法により製造した急冷合金に対して施す。液体急冷法は、溶湯状合金を冷却基体に衝突させて急速に冷却する方法である。液体急冷法としては、単ロール法を用いることが好ましい。

【0036】単ロール法では、合金溶湯をノズルから吐出して冷却ロール周面に衝突させることにより、合金溶湯を急速に冷却し、薄帯状の急冷合金を得る。単ロール法は、他の液体急冷法に比べ、量産性が高く、急冷条件の再現性が良好である。冷却ロールの材質は特に限定されないが、通常、CuまたはCu合金を用いることが好ましい。

【0037】本発明では、冷却ロールの周速度を、好ましくは4.5m/s以上、より好ましくは5.0m/s以上、さらに好ましくは6.0m/s以上とする。ロール周速をこのように高くすることにより、急冷合金がアモルファス相を含む微結晶状態となるため、その後の熱処理により任意の結晶粒径が実現可能となり、窒化も容易となる。また、薄帯状急冷合金が薄くなるため、より均質な急冷合金が得られる。したがって、高保磁力、高残留磁束密度、高角形比、高最大エネルギー積の磁石が得られる。なお、ロール周速は、通常、12.0m/s以下とすることが好ましい。ロール周速が速すぎると、合金溶湯とロール周面との密着性が悪くなつて熱移動が効果的に行なわれなくなる。このため、実効冷却速度が遅くなってしまう。

【0038】急冷合金の組織構造は、TbCu₇型の微細結晶およびアモルファス相を含む複合組織であり、bcc構造T相を含んでいてもよい。bcc構造T相は、X線回折による同相のピークの存在や、熱分析においてα-Fe相のキュリー点に相当する温度で生じる磁化の消滅により、その存在を確認できる。

【0039】急冷合金には、組織構造制御のための熱処理を施す。この熱処理は、所定の平均結晶粒径を有するbcc構造T相を析出させるためのものである。この熱処理における処理温度は、好ましくは600~800°C、より好ましくは650~775°Cであり、処理時間は処理温度にもよるが、通常、10分間~4時間程度とする。この熱処理は、Ar、He等の不活性雰囲気中や真空中で行なうことが好ましい。この熱処理により、微細なbcc構造T相が析出し、また、TbCu₇型結晶相がさらに析出することもある。熱処理温度が低すぎるとbcc構造T相の析出量が不十分となり、熱処理温度が高すぎると、MとTとが例えばFe₃Zrのような化合物を生成し、特性低下の原因となる。

【0040】組織構造制御のための熱処理後、急冷合金に窒化処理を施す。窒化処理は、窒素ガス雰囲気中で急冷合金に熱処理を施すことにより行う。この処理により、TbCu₇型結晶に窒素原子が侵入して侵入型の固溶体が形成され、硬質磁性相となる。窒化処理の際の処

理温度は、好ましくは350～700°C、より好ましくは350～600°Cであり、処理時間は、好ましくは0.1～300時間である。窒素ガスの圧力は、0.1気圧程度以上とすることが好ましい。なお、窒化処理に高圧窒素ガスを用いたり、窒素ガス+水素ガスを用いたり、アンモニアガスを用いたりすることもできる。

【0041】磁石の形状に特に制限はなく、薄帯状や粒状等のいずれであってもよい。ボンディッド磁石等の磁石製品に適用する場合には、所定の粒径にまで粉碎して磁石粒子とする。粉碎工程は、急冷後、組織構造制御のための熱処理後、窒化処理後のいずれに設けててもよく、粉碎工程を複数段に分けて設けてもよい。

【0042】ボンディッド磁石に適用する場合、磁石粒子の平均粒径は、通常、10 μm以上とすることが好ましいが、十分な耐酸化性を得るためにには、平均粒径を好ましくは30 μm以上、より好ましくは50 μm以上、さらに好ましくは70 μm以上とすることがよい。また、この程度の粒径とすることにより、高密度のボンディッド磁石とすることができる。平均粒径の上限は特にないが、通常、1000 μm程度以下であり、好ましくは250 μm以下である。なお、この場合の平均粒径とは、篩別により求められた重量平均粒径D₅₀を意味する。重量平均粒径D₅₀は、径の小さな粒子から重量を加算していくと、その合計重量が全粒子の合計重量の50%となつたときの粒径である。

【0043】ボンディッド磁石は、磁石粒子をバインダで結合して作製される。本発明の磁石粉末は、プレス成形を用いるコンプレッションボンディッド磁石、あるいは射出成形を用いるインジェクションボンディッド磁石のいずれにも適用することができる。バインダとしては、各種樹脂を用いることが好ましいが、金属バインダを用いてメタルボンディッド磁石とすることもできる。樹脂バインダの種類は特に限定されず、エポキシ樹脂やナイロン等の各種熱硬化性樹脂や各種熱可塑性樹脂から目的に応じて適宜選択すればよい。金属バインダの種類も特に限定されない。また、磁石粒子に対するバインダの含有比率や成形時の圧力等の各種条件にも特に制限はなく、通常の範囲から適当に選択すればよい。ただし、結晶粒の粗大化を防ぐために、高温の熱処理が必要な方

法は避けることが好ましい。なお、本発明の磁石粉末は、圧粉磁石にも適用可能である。

【0044】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0045】実施例1：組成による比較（磁石粉末）

下記表1、表2にそれぞれ示される磁石粉末を作製した。

【0046】まず、合金インゴットを溶解により製造し、各インゴットを小片に碎いた。得られた小片を石英ノズルに入れて高周波誘導加熱により溶解して合金溶湯とし、単ロール法により急冷して、厚さ約30 μm、幅約5 mmの薄帯状急冷合金を得た。冷却ロールにはBe-Cuロールを用い、冷却ロールの周速度は50 m/s、合金溶湯の吐出圧力は、0.6 kgf/cm²とした。X線回折および透過型電子顕微鏡による観察の結果、急冷合金は、TbCu₇型結晶相とbcc構造α-Fe相とを含む多結晶複合組織であり、さらにアモルファス相も含むものであることが確認された。

【0047】次に、Arガス雰囲気中で、急冷合金に組織構造制御のための熱処理を施した。熱処理は、775°Cにて1時間行なった。熱処理後にX線（Cu-Kα線）回折および透過型電子顕微鏡による観察を行なつたところ、TbCu₇型結晶相とbcc構造α-Fe相とを含む多結晶複合組織となっており、アモルファス相は実質的に消失していた。

【0048】次に、結晶化した合金を粉碎し、150 μmの開きの篩を通過したものを作成した。次いで、1気圧の窒素ガス雰囲気中において450°Cで20時間加熱して窒化処理を施し、磁石粉末とした。

【0049】これらの磁石粉末の組成、Hk、保磁力(HcJ)、最大エネルギー積 [(BH)_{max}] を測定し、角形比(Hk/HcJ)を求めた。なお、組成は蛍光X線分析により求めた。ただし、N量はガス分析により求めた。また、磁気特性は、50 kOeでパルス着磁した後、VSMにより印加磁界強度20 kOeで測定した。結果を各表に示す。

【0050】

【表1】

表 1

磁石粉末 No.	R	M	組成(原子%)			HcJ (kOe)	Hk/HcJ (%)	(BH)max (MGOe)	
			Co	Ga	Fe	N			
101(比較)	6.3Sm	3.0Zr	—	—**	残部	15	9.8	22	16.5
102	6.3Sm	3.0Zr	—	0.1*	残部	15	10.1	23	15.8
103	6.3Sm	3.0Zr	—	0.3	残部	15	11.1	26	16.5
104	6.3Sm	3.0Zr	—	0.5	残部	15	12.0	23	16.0
105	6.3Sm	3.0Zr	—	0.9*	残部	15	10.3	17	14.5
106(比較)	6.3Sm	3.0Zr	—	1.0**	残部	15	9.0	14	13.0
107(比較)	6.3Sm	1.5Zr**	—	0.5	残部	14	8.2	15	12.7
108(比較)	6.3Sm	—**	—	0.5	残部	12	5.6	8	7.4

**)本発明範囲外

*)好ましい範囲外

【0051】

【表2】

表 2

磁石粉末 No.	R	M	組成(原子%)			HcJ (kOe)	Hk/HcJ (%)	(BH)max (MGOe)	
			Co	Ga	Fe	N			
201	6.5Sm	3.0Zr	3.5	0.1*	残部	14	9.2	24	16.8
202	6.5Sm	3.0Zr	3.5	0.3	残部	14	10.8	28	18.5
203	6.1Sm	3.0Zr	3.5	0.5	残部	13	9.9	27	18.3
204	7.0Sm	2.5Zr	5.5	0.8	残部	16	12.2	23	17.2
205(比較)	8.0Sm**	7.0Zr*	5.0	0.4	残部	10*	5.5	11	7.6
206(比較)	9.0Sm**	2.0Zr*	3.5	0.8	残部	18	13.0	8	7.0
207(比較)	6.8Sm	3.5Zr	5.5	1.5**	残部	15	9.3	10	8.0

**)本発明範囲外

*)好ましい範囲外

【0052】上記各表に示される結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、元素M(Zr)に加え、所定量のGaを添加することにより、HcJおよびHk/HcJが向上することがわかる。これに対し、元素M含有量が本発明範囲を外れる磁石粉末No. 107およびNo. 108(表1参照)では、磁気特性が低い。また、Ga含有量が本発明範囲を上回る磁石粉末No. 106(表1参照)および磁石粉末No. 207(表2参照)では、Gaを添加しない場合よりも磁気特性が低くなってしまっている。

【0053】なお、透過型電子顕微鏡による部分組成分析(TEM-EDX)を行った結果、No. 107およびNo. 108を除く各磁石粉末の軟質磁性相(α -Fe相)の平均結晶粒径は10~50nm、軟質磁性相の比率は20~35体積%であり、硬質磁性相の平均結晶粒径は約10~100nmであった。一方、磁石粉末No. 107およびNo. 108では、軟質磁性相の平均結晶粒径が60nmを超えていた。

【0054】上記各磁石粉末についてGa添加による融

点の低下を調べたところ、Ga含有量が0.2~0.8原子%のときに50~100°C程度の融点低下が認められた。この結果、1ロットを15kgとしたとき、Ga添加によって、合金インゴット製造に用いたるつば(アルミナ製)の耐用回数が10ロット分から30ロット分に増加し、また、単ロール法に用いたノズル(BN製)の耐用回数が2ロット分から4ロット分に増加した。

【0055】なお、Smの50原子%以下をNdまたはCeで置換したほかは上記と同様にして製造した磁石粉末でも、Ga添加によりHcJ、Hk/HcJおよび(BH)maxの向上が認められた。具体的には、原子比での組成を(5.0Sm-1.5Nd)-(0.5Zr-2.5Nb)-0.5Ga-1.5N-残部Feとしたとき、Hk/HcJは23%であり、Gaを添加しなかった場合のHk/HcJ(20%)に対し向上が認められた。

【0056】実施例2：冷却ロール周速度による比較(磁石粉末)

冷却ロールの周速度を表3に示す値としたほかは実施例1と同様にして、表3に示す磁石粉末を製造した。ただ

し、磁石粉末No.301は、単ロール法を用い、合金インゴットを粉碎したものに熱処理および窒化処理を施したものである。また、磁石粉末No.308は、急冷後、熱処理を施さずに窒化したものである。

【0057】これらの磁石粉末について、実施例1と同

様に磁気特性の測定と、軟質磁性相(α -Fe相)の平均結晶粒径およびその比率を測定した。結果を表3に示す。

【0058】

【表3】

表3

磁石粉末 No.	組成(原子%)					冷却ロール 周速度 (m/s)	軟質磁性相		HcJ (kOe)	Hk/HcJ (%)	$(BH)_{max}$ (MGoe)
	R	M	Co	Ga	Fe	N	結晶粒径 (nm)	比率 (体積%)			
301(比較)	6.5Sm	3.0Zr	—	0.3	残部	10*	—	7000**	35	1.8	9
302(比較)	6.5Sm	3.0Zr	—	0.3	残部	12	10*	500**	30	6.0	10
303(比較)	6.5Sm	3.0Zr	—	0.3	残部	14	25*	100**	30	8.1	12
304(比較)	6.5Sm	3.0Zr	—	0.3	残部	15	40*	70**	25	9.0	14
305	6.5Sm	3.0Zr	—	0.3	残部	15	45	50*	25	9.5	25
306	6.5Sm	3.0Zr	—	0.3	残部	15	75	30	25	9.8	28
307	6.5Sm	3.0Zr	—	0.3	残部	12	100	15	20	10.0	28
308(比較)	5.0Sm	4.5Zr	—	0.8	残部	13	100	<5**	45	0.9	10
	**)本発明範囲外					*)好ましい範囲外					

**)本発明範囲外

*)好ましい範囲外

【0059】表3から、軟質磁性相の平均結晶粒径が本発明範囲から外れる磁石粉末は、磁気特性が著しく低いことがわかる。

【0060】なお、表3に示す磁石粉末において、硬質磁性相の平均結晶粒径は約10~100nmであった。

【0061】実施例3(ポンディッド磁石)

実施例1で製造した磁石粉末のうち表4に示すものを用い、磁石粉末100重量部とエポキシ樹脂3重量部とを

混合して10t/cm²の圧力でプレス成形し、さらに樹脂硬化のために150°Cで1時間熱処理を施して、コンプレッションポンディッド磁石とした。

【0062】これらのポンディッド磁石について、B-Hトレーサーにより磁気特性を測定した。結果を表4に示す。

【0063】

30 【表4】

表4

ポンディッド 磁石 No.	使用した 磁石粉末	Ga 含有量 (原子%)	Br (kG)	HcJ (kOe)	Hk/HcJ (%)	$(BH)_{max}$ (MGoe)
1	No.103	0.3	7.4	9.8	28	13.0
2	No.202	0.3	7.5	10.1	30	14.1
3(比較)	No.101	—**	7.3	9.0	23	12.0
4(比較)	No.106	1.0**	6.8	9.0	14	9.8

**)本発明範囲外

【0064】表4から、ポンディッド磁石の磁気特性は、使用した磁石粉末の磁気特性に応じたものとなっていることがわかる。

【0065】以上の実施例から、本発明の効果が明らかである。